

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/43686 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48**

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedern-
hausen (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13861

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2001 (28.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 822.6 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÖFFLER, Matthias**

(54) Title: ACID COSMETIC, DERMATOLOGICAL AND PHARMACEUTICAL AGENTS

(54) Bezeichnung: SAURE KOSMETISCHE, PHARMAZEUTISCHE UND DERMATOLOGISCHE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to acid cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents that contain at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, B) optionally one or more other olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally one or more silicon-containing component(s), E) optionally one or more fluorine-containing component(s), F) optionally one or more macromonomers, G) copolymerization optionally proceeding in the presence of at least one polymer additive, H) with the proviso that component A) is copolymerized with at least one component selected from groups D) to G).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

WO 02/43686 A2

Beschreibung

5 Saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend kammförmige Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure.

10

Die gegenwärtig verwendeten kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zusammensetzungen liegen meistens in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen vor, d.h. Systemen bestehend aus einer kontinuierlichen wässrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Öl-Phase, oder aus

15 Wasser-in-Öl-Emulsionen, d.h. Systemen aus einer kontinuierlichen fetthaltigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten wässrigen Phase.

Die Wasser-in-Öl-Emulsionen umfassen somit eine kontinuierliche Öl-Phase und lassen zu, dass sich an der Hautoberfläche ein Fettfilm bildet, der den transepidermalen Wasserverlust vermeidet und die Haut vor externen

20 Aggressionen schützt. Diese Emulsionen sind besonders geeignet, um die Haut zu schützen und anzureichen, und insbesondere um trockene Haut zu behandeln. Die Öl-in-Wasser-Emulsionen ihrerseits verleihen der Haut beim Auftragen ein weiches, weniger fettiges und leichteres Gefühl als die Wasser-in-Öl-Emulsionen.

25 Seit einigen Jahren hat sich der Einsatz von Alpha Hydroxy Acids (AHA's) in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Zusammensetzungen etabliert. Insbesondere bei Anti-Aging Produkten wird die Abschilferung und Erneuerung der obersten Hautschichten des Stratum Corneums angestrebt. Für dieses sanfte Peeling werden AHA's eingesetzt. Vertreter der AHA's sind z.B.

30 Glykolsäure aus Zuckerrohr, Milchsäure aus Sauermilch, Zitronensäure aus Zitrusfrüchten, Weinsäure aus Wein, Salicylsäure und Brenztraubensäure aus Papayafrüchten.

Die Verwendung von AHA's und deren Salze macht es teilweise notwendig, den pH-Wert der kosmetischen oder dermatologischen Zusammensetzungen auf einen deutlich sauren Bereich einzustellen.

- 5 Da im kosmetischen Bereich Polyelektrolyte auf der Basis der (Meth)acrylsäure bevorzugt als Verdicker und Gelbildner eingesetzt werden, bereitet der gewünschte niedrige pH-Wert größte Schwierigkeiten eine hinreichende Stabilität der Endformulierungen zu gewährleisten. Ein wesentlicher Nachteil der Verdicker auf Basis Poly(meth)acrylsäure ist die starke pH-Abhängigkeit der
- 10 Verdickungsleistung. So wird im allgemeinen eine hinreichende Viskosität nur dann aufgebaut, wenn der pH-Wert der Formulierung oberhalb von pH 6 eingestellt ist und somit die Poly(meth)acrylsäure in neutralisierter Form vorliegt.

- Im Laufe der letzten Jahre etablierten sich Polymere auf dem Markt, die
- 15 Formulierung von tensidarmen Emulsionen und sogar tensidfreien Pseudo-Emulsionen ermöglichten (WO 96/37180 und US 5736125). Hierbei wurde durch hydrophobe Modifikation der konventionellen Poly(meth)acrylate der Zugang zu Polymeren gefunden, die sowohl verdickende als auch emulgierende/ dispergierende Eigenschaften aufweisen können. Beispiele für kommerzielle
- 20 hydrophob modifizierte Poly(meth)acrylate sind [®]Pemulen TR-1 und TR-2 von BF-Goodrich und [®]ACULYN 22 von Rohm und Haas. Da diese hydrophob modifizierte Polymere jedoch ausnahmslos auf der Basis von (Meth)acrylsäure aufgebaut sind, besitzen sie auch die oben erwähnten Nachteile der Poly(meth)acrylate und eignen sich somit insbesondere nicht uneingeschränkt zur Formulierung von sauer
- 25 eingestellten kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Präparaten.

Somit besteht ein Bedarf an sauren kosmetischen, dermatologischen und pharmazeutischen Mittel, die einfach herzustellen sind und hervorragende rheologische und sensorische Eigenschaften und hohe Stabilität besitzen.

30

Überraschend wurde nun gefunden, dass sich eine neue Klasse von Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) - die sowohl als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator und/oder Stabilisator geeignet sind -

hervorragend zur Formulierung von sauren kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln eignen.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher saure kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- 10 A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 15 C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur 20 radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine 25 siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt,
- 30 H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ g/mol.

- 5 Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure (Acrylamidopropyl-2-methyl-2-sulfonsäure) handeln. Bevorzugt werden die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} - und/oder NH_4^+ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei
- 10 es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C_1 - C_{22})-Alkylreste oder (C_2 - C_{10})-Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der
- 15 Erfindung sind.

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

20

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.

- 25 Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.
- Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren
- 30 Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

- Als Gegenionen bevorzugt sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ , Monoalkyl-
5 ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-
ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig
voneinander um ($\text{C}_1 - \text{C}_{22}$)-Alkylreste oder ($\text{C}_2 - \text{C}_{10}$)-Hydroxyalkylreste handeln
kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte
Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung
10 finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100%
betragen.

- Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt
N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA)
und N-Vinylacetamid; cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße
15 von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der
Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethyl-
acrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl-
und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat,
Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid,
20 Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-
ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat;
Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat;
Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat;
Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.
25 Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren
Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure,
Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

- Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der
30 Copolymere, kann 0 bis 99,8 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis
80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

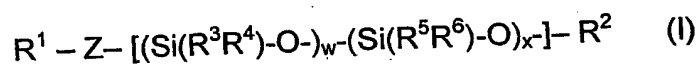
- Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymere zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die Ketten hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C) auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen, zwitterionischen, oder amphoteren Struktur tragen.
- Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranaloge Reaktionen in ihre entsprechenden quaternären (z.B. Reaktion mit Dimethylsulfat, Methylchlorid), zwitterionischen (z.B. Reaktion mit Wasserstoffperoxid), betainischen (z.B. Reaktion mit Chloressigsäure), oder amphoteren Derivate überführt werden können.
- Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind
- Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),
 - [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),
 - [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 - [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,
 - [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 - N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid
 - N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid
 - Dimethylaminoethylmethacrylat,
 - Dimethylaminopropylmethacrylamid,
 - Methacryloylethyl-N-oxid und/oder
 - Methacryloylethyl-betain.

- Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) kann, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, 0,1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils

gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisationsaktiven Gruppen führt zum Aufbau verzweigter oder vernetzter Strukturen.

Bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind solche gemäß Formel (I).



- Dabei stellt R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ($CH_2=CH-CO-$), Methacryl- ($CH_2=C[CH_3]-CO-$), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe R^1 ist eine geeignete chemische Brücke Z erforderlich. Bevorzugte Brücken Z sind $-O-$, $-((C_1 - C_{50})\text{Alkylen})-$, $-((C_6 - C_{30})\text{Arylen})-$, $-((C_5 - C_8)\text{Cycloalkylen})-$, $-((C_1 - C_{50})\text{Alkenylen})-$, $-(\text{Polypropylenoxid})_n-$, $-(\text{Polyethylenoxid})_o-$, $-(\text{Polypropylenoxid})_n(\text{Polyethylenoxid})_o-$, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Weiterhin geeignet als Brückengruppierungen Z sind $-((C_1 - C_{10})\text{Alkyl})-(Si(OCH_3)_2)-$ und $-(Si(OCH_3)_2)-$.
- Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten repräsentiert.
- Die Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 bedeuten unabhängig voneinander $-CH_3$, $-O-CH_3$, $-C_6H_5$ oder $-O-C_6H_5$.
- Die Indizes w und x repräsentieren stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250, betragen.

Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

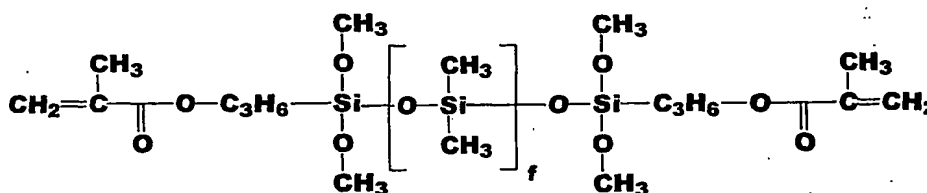
- R^2 kann einerseits einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ($C_1 - C_{50}$)-Kohlenwasserstoffrest symbolisieren (linear oder verzweigt) oder $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-R^7$ oder für die Struktureinheit $[-Z-R^1]$ stehen. Die Bedeutung der beiden Variablen Z und R^1 wurde bereits erklärt. R^7 steht für weitere Si-haltige Gruppierungen. Bevorzugte R^7 -Reste sind $-O-Si(CH_3)_3$, $-O-Si(Ph)_3$, $-O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2CH_3$ und $-O-Si(O-Si(Ph)_3)_2Ph$.

Wenn R^2 ein Element der Gruppe $[-Z-R^1]$ darstellt, handelt es sich um difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen herangezogen werden können.

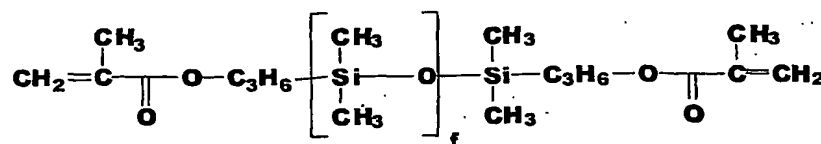
- Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

Besonders bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind die folgenden acrylisch- oder methacrylisch modifizierten silikonhaltigen Komponenten:

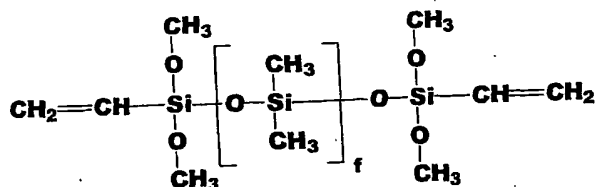
20



Methacryloxypropylmethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane ($f=2$ bis 500)



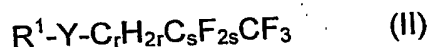
- 25 Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane ($f= 2$ bis 500 bis)



Vinyldimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2-500).

- 5 Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an siliziumhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

- 10 Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei
15 oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri-, oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.
- 20 Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II).



- 25 Dabei stellt R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R¹ ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH₂=CH-CO-), Methacryl- (CH₂=C[CH₃]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- und Methacrylrest, dar.

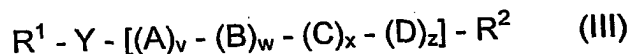
Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe R^1 ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind $-O-$, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-S-$, $-O-CH_2-CH(O)-CH_2OH$, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-O-SO_2-O-$, $-O-S(O)-O-$, $-PH-$, $-P(CH_3)-$, $-PO_3-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$, $-O-(C_1-C_{50})Alkyl-O-$, $-O-Phenyl-O-$, $-O-Benzyl-O-$, $-O-(C_5-C_8)Cycloalkyl-O-$, $-O-(C_1-C_{50})Alkenyl-O-$, $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$, $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ und $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$, wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind
Perfluorhexylethanol-methacrylat,
Perfluorhexoylpropanol-methacrylat,
15 Perfluoroctylethanol-methacrylat,
Perfluoroctylpropanol-methacrylat,
Perfluorhexylethanolpolyglycolether-methacrylat,
Perfluorhexoyl-propanoyl-poly-[ethylglykol-co-propylenglycolether]-acrylat,
Perfluoroctylethanol-poly-[ethylglykol-blockco-propylenglycolether]-methacrylat,
20 Perfluoroctylpropanol-polypropylen-glycolether-methacrylat.

Bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymeren kann der Gehalt an geeigneten fluorhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

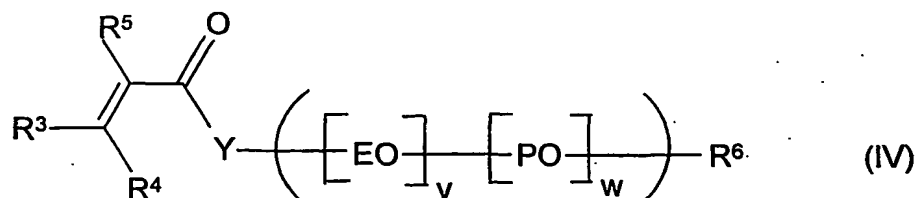
25 Bei den Makromonomeren F) handelt es sich um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den
30 Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III).



- 5 R^1 stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ($CH_2=CH-CO-$), Methacryl- ($CH_2=C[CH_3]-CO-$), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- 10 Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind $-O-$, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-S-$, $-O-CH_2-CH(O)-CH_2OH$, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2O-$, $-O-SO_2-O-$, $-O-SO_2-O-$, $-O-SO-O-$, $-PH-$, $-P(CH_3)-$, $-PO_3-$, $-NH-$ und $-N(CH_3)-$, besonders bevorzugt $-O-$.
- 15 Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten,
- 20 Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.
Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.
- 25 Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.
 R^2 bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1-C_{50})-Kohlenwasserstoffrest, OH , $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ oder ist gleich der Struktureinheit $[-Y-R^1]$.
- 30 Im Falle von R^2 gleich $[-Y-R^1]$ handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).



5

R₃, R₄, R₅ und R₆ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind R₃ und R₄ gleich H oder -CH₃, besonders bevorzugt H; R₅ ist gleich H oder -CH₃; und R₆ ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

Weiterhin insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende Struktur gemäß Formel (IV):

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talk	25	0

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
®T-250-crotonat	-CH ₃	H	-CH ₃	-Talc	25	0
®OC-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-methacrylat	H	H	H	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-methacrylat	H	H	H	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH ₃	-CH ₃	H	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
®O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit

- (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)
- 5 C₁₁-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080)
- (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070)
- (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110)
- (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080)
- (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)
- 10 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)
- (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)
- (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)
- (C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder
- iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten
- 15 Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, GmbH.

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Makromonomeren bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% oder 70 bis 99,5 Gew.-%, betragen. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 1 bis 20 Gew.-% oder 75 bis 95 Gew.-%.

5

Bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

10

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und E) erhältlich sind.

15

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

20

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet werden.

30

Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter

- Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Pfropfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden.
- 5 Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven
- 10 G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.
- Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen, bevorzugt in t-Butanol, lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.
- 15 Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder
- 20 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.
- Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15[®], K20[®] und K30[®] von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid
- 25 und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können. Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt 10^2 bis 10^7 g/mol, besonders bevorzugt $0,5 \cdot 10^4$ bis 10^6 g/mol.
- Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere,
- 30 bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid;

- 5 Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) und Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester,
- 10 Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacylat (TMPTA).

Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren, bezogen auf die

Gesamtmasse der Copolymere, beträgt bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders

- 15 bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen

Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen

weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder

- 20 hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

- 25 Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

30

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden.

Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B.

- 5 Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

- 10 Als Polymerisationsmedium können alle Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und die Bildung hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsweise wird t-Butanol als
- 15 Reaktionsmedium verwendet. Mischungen aus zwei- oder mehreren Vertretern der beschriebenen potentiellen Lösungsmitteln sind selbstverständlich ebenfalls erfindungsgemäß. Dies schließt auch Emulsionen von nicht miteinander mischbaren Solventien ein (z.B. Wasser/Kohlenwasserstoffe). Grundsätzlich sind alle Arten der Reaktionsführung geeignet, die zu den erfindungsgemäßen Polymerstrukturen führen (Lösungspolymerisation, Emulsionsverfahren,
- 20 Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren, Suspensionsverfahren, Substanzpolymerisation, Gelpolymerisation usw.). Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

- 25 Die nachfolgende Auflistung zeigt 67 Copolymere, die für die Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel besonders vorteilhaft geeignet sind. Die verschiedenen Copolymere Nr. 1 bis Nr. 67 sind gemäß den folgenden Herstellverfahren 1, 2, 3 und 4 erhältlich.

30 Verfahren 1:

Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol herstellbar. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe

des entsprechenden t-Butanol löslichen Initiators (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden nach beendeter Reaktion (2 Stunden) durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

5 Verfahren 2:

Diese Polymere sind nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na₂S₂O₈) gestartet. Die
10 Polymergele werden anschließend zerkleinert und nach Trocknung die Polymere isoliert.

Verfahren 3:

Diese Polymere sind nach dem Emulsionsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei
15 werden die Monomere in einer Mischung aus Wasser/organ. Lösungsmittel (bevorzugt Cyclohexan) unter Verwendung eines Emulgators emulgiert, die Reaktionsmischung mittels N₂ inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 80°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na₂S₂O₈) gestartet. Die Polymeremulsionen werden
20 anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch die Polymere isoliert.

Verfahren 4:

Diese Polymere sind nach dem Lösungsverfahren in organischen Lösungsmitteln
25 (bevorzugt Toluol, z.B. auch tert. Alkohole) herstellbar. Dabei werden die Monomere im Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 70°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende
30 Vakuumtrocknung isoliert.

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
1	95 g AMPS 5 g Genapol T-080	1
2	90 g AMPS 10 g Genapol T-080	1
3	85 g AMPS 15 g Genapol T-080	1
4	80 g AMPS 20 g Genapol T-080	1
5	70 g AMPS 30 g Genapol T-080	1
6	50 g AMPS 50 g Genapol T-080	3
7	40 g AMPS 60 g Genapol T-080	3
8	30 g AMPS 70 g Genapol T-080	3
9	20 g AMPS 80 g Genapol T-080	3
10	60 g AMPS 60 g BB10	4
11	80 g AMPS 20 g BB10	4
12	90 g AMPS 10 g BB10	3
13	80 g AMPS 20 g BB10	1
14	80 g AMPS 20 g Genapol LA040	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
15	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,6g AMA	1
16	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,8 AMA	1
17	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 1,0 g AMA	1
18	628,73 g AMPS 120,45 g Genapol T-250 6,5 g TMPTA	2
19	60 g AMPS 40 g BB10 1,9 g TMPTA	4
20	80 g AMPS 20 g BB10 1,4 g TMPTA	4
21	90 g AMPS 10 g BB10 1,9 g TMPTA	4
22	80 g AMPS 20 g BB10 1,9 g TMPTA	4
23	60 g AMPS 40 g BB10 1,4 g TMPTA	4

5

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt, gepropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
24	95 g AMPS 5 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
25	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
26	85 g AMPS 15 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1
27	90 g AMPS 10 g BB10, 1,9 g TMPTA, 1 g Poly-NVP	1

Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
28	80 g AMPS, 20 g Silvet 867	1
29	80 g AMPS, 50 g Silvet 867	4

5 Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
30	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 0,5 g MBA	4
31	80 g AMPS, 20 g Silvet 867, 1,0 g MBA	1
32	60 g AMPS, 40 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
33	80 g AMPS, 20 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
34	90 g AMPS, 10 g Y-12867, 0,95 g AMA	1
35	60 g AMPS, 40 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
36	80 g AMPS, 20 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
37	90 g AMPS, 10 g Silvet 7280, 0,95 g AMA	1
38	60 g AMPS, 40 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
39	80 g AMPS, 20 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1
40	90 g AMPS, 10 g Silvet 7608, 0,95 g AMA	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
41	87,5 g AMPS, 7,5 g Genapol T-110, 5 g DADMAC	2
42	40 g AMPS, 10 g Genapol T110, 45 g Methacrylamid	2

43	55 g AMPS, 40 g Genapol LA040, 5 g Quat	1
44	75 g AMPS, 10 g BB10, 6,7 g Quat	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
45	60 g AMPS, 20 g Genapol T-80, 10 g Quat, 10 g HEMA	1
46	75 g AMPS, 20 g Genapol T-250, 5 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
47	75 g AMPS, 20 g Genapol T-250, 10 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
48	75 g AMPS, 20 g Genapol T-250, 20 g Quat, 1,4 g TMPTA	1

5 Polymere mit fluorhaltigen Gruppen

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
49	94 g AMPS, 2,02 g Fluowet AC 600	1
50	80 g AMPS, 20 g Perfluoroctylpolyethylenglycolmethacrylat, 1 g Span 80	3

Polymere mit fluorhaltigen Gruppen, gepfropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
51	80 g AMPS, 10 g Fluowet AC 600, 5 g Poly-NVP	1
52	70 g AMPS, 8 g Perfluoroctylethyloxyglycerinmethacrylat, 5 g Poly-NVP	4

10

Multifunktionelle Polymere

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
53	80 g AMPS, 10 g Genapol LA070, 10 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA	1
54	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250 methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	4
55	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150-	2

	methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly-N-Vinylformamid	
56	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-250-methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	1
57	60 g AMPS, 10 g Genapol-BE-020-methacrylat, 10 g Genapol T-250-acrylat, 20 g Quat, 1 g Span 80	1
58	60 g AMPS, 20 g MPEG-750-methacrylat, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 10 g Perfluorooctylpolyethylenglycol-methacrylat, 10 g Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	1
59	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150-methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA	1
60	70 g AMPS, 10 g Genapol T-250-acrylat, 5 g N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, 2,5 g Silvet Y-12867, 2,5 g Perfluorhexylpolyethylenglykolmethacrylat, 10 g Polyethylenglykoldimethacrylat, 4 g Poly[N-Vinylcaprolactam]	1
61	10 g AMPS, 20 g Acrylamid, 30 g N-2-Vinylpyrrolidon, 20 g Silvet 7608, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 10 g Fluowet AC 812	3
62	60 g AMPS, 10 g DADMAC, 10 g Quat, 10 g Genapol-LA-250-crotonat, 10 g Methacryloxypyl dimethicon, 7 g Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	1
63	50 g AMPS, 45 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly[N-Vinylformamid]	1
64	20 g AMPS, 10 g Genapol T 110, 35 g MAA, 30 g HEMA, 5 g DADMAC	4
65	20 g AMPS, 80 g BB10, 1,4 g TMPTA	1
66	75 g AMPS, 20 g BB10, 6,7 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
67	35 g AMPS, 60 g Acrylamid, 2 g VIFA, 2,5 g Vinylphosphonsäure, 2 Mol-% Fluowet EA-600	4

Chemische Bezeichnung der Reaktanden:

5 AMPS

Genapol® T-080

Acryloyldimethyltaurat, wahlweise Na- oder NH₄-Salz

C₁₆-C₁₈-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten

	Genapol® T-110	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten
	Genapol® T-250	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten
	Genapol® LA-040	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglykoether mit 4 EO-Einheiten
	Genapol® LA-070	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten
5	Genapol® O-150 methacrylat	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglykoether methacrylat mit 15 EO-Einheiten,
	Genapol® LA-250 crotonat	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglykoether crotonat mit 25 EO-Einheiten
	Genapol® T-250 methacrylat	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglykoether methacrylat mit 25 EO-Einheiten
10	Genapol® T-250 acrylat	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglykoether methacrylat mit 25 EO-Einheiten
	BB10®	Polyoxyethylen(10)Behenylether
	TMPTA	Trimethylolpropantriacylat
15	Poly-NVP	Poly-N-Vinylpyrrolidon
	Silvet® 867	Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer
	MBA	Methylen-bis-acrylamid
	AMA	Allylmethacrylat
	®Y-12867	Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer
20	Silvet® 7608	Polyalkylenoxid-modifiziertes Heptamethyltrisiloxan
	Silvet® 7280	Polyalkylenoxid-modifiziertes Heptamethyltrisiloxan
	DADMAC	Diallyldimethyl-ammoniumchlorid
	HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
	Quat	2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid
25	Fluowet® AC 600	Perfluoralkylethylacrylat
	Span® 80	Sorbitanester

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren.

- 5 Die beschriebene, optional durchführbare Pfropfung der Copolymere mit anderen Polymeren führt zu Produkten mit besonderer Polymermorphologie, die in wässrigen Systemen optisch klare Gele ergeben. Ein potenzieller Nachteil der Copolymere ohne Pfropfung besteht in einer mehr oder weniger starken Opaleszenz in wässriger Lösung. Diese beruht auf bisher nicht zu vermeidenden, übervernetzten Polymeranteilen, die während der Synthese entstehen und in Wasser nur unzureichend gequollen vorliegen. Dadurch bilden sich Licht streuende Teilchen aus, deren Größe deutlich oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt und deshalb Ursache der Opaleszenz sind. Durch das beschriebene, optional durchführbare Pfropf-Verfahren wird die Bildung übervernetzter Polymeranteile gegenüber herkömmlichen Techniken deutlich reduziert oder gänzlich vermieden.

- Die beschriebene, optional durchführbare Inkorporation sowohl von kationischen Ladungen als auch von Silizium-, Fluor oder Phosphoratomen in die Copolymere führt zu Produkten, die in kosmetischen Formulierungen besondere sensorische und rheologische Eigenschaften besitzen. Eine Verbesserung der sensorischen und rheologischen Eigenschaften kann insbesondere bei der Verwendung in rinse off Produkten (insbesondere Haarbehandlungsmittel) als auch leave on Produkten (insbesondere O/W Emulsionen) gewünscht sein.
- 25 Vorteilhafte Eigenschaften zeigen die Copolymere sowohl in vernetzter als auch in unvernetzter Form. Während vernetzte Systeme z.B. hervorragende Eigenschaftsprofile im Hinblick auf Emulsionsstabilisierung zeigten, konnten insbesondere mit Hilfe der unvernetzten Varianten tensidhaltige Lösungen verdickt werden. Gleiches gilt für elektrolythaltige Systeme, die bekanntermaßen mit Polyelektrolyten nur sehr schwer oder gar nicht zu verdicken sind.

Die Copolymere können als Verdicker für Mittel auf wässriger oder wässrig-alkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, eingesetzt werden. Des weiteren

eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere als Stabilisator, Dispergiermittel und Konsistenzgeber für wässrig-tensidische Zubereitungen, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder und dergleichen.

- Die verdickende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten und der Tenside verstärkt und kann durch die Wahl der Seitenketten der Copolymere und durch die Wahl der Tenside gesteuert werden. Die suspendierende bzw. dispergierende und stabilisierende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch die Assoziation der Polymerseitenketten bzw. funktionellen Gruppen in Haupt- und Seitenkette und der in wässrig-tensidischen Mitteln unlöslichen flüssigen Komponenten, beispielsweise Silikonöle, bzw. der unlöslichen Komponenten, beispielsweise Zink-Pyrethione, bedingt.

- Die Copolymere eignen sich ebenso als Verdicker und Dispergiermittel, als Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber für Emulsionen und Suspensionen, sowie als Gleitmittel, Haftmittel, Verdicker, Dispergier- und Emulgiermittel dekorativer, feststoffhaltiger Zubereitungen. Dabei können auch Mischungen der Copolymere verwendet werden. Die emulgierende, stabilisierende und/ oder konsistenzgebende Wirkung der Copolymere in Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten verursacht bzw. verstärkt.

- Der pH-Wert der kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mittel ist bevorzugt kleiner oder gleich pH 6,5, besonders bevorzugt im Bereich pH 2 bis 6,5, insbesondere bevorzugt im Bereich pH 3 bis 6.

- Als saure Komponenten enthalten die Mittel organische oder anorganische Säuren, bevorzugt organische Säuren, insbesondere bevorzugt alpha-Hydroxysäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure,

Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrikte und deren Derivate.

Der Anteil der Säuren in Mitteln beträgt bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders
5 bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführung handelt es sich bei Mitteln um Emulsionen, bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsionen, bevorzugt mit Viskositäten von 8000 mPas bis 50000 mPas (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von
10 pH 3 bis 6.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung handelt es sich bei den Mitteln um wässrige Gele, bevorzugt um wässrige Gele enthaltend organische Lösemittel, bevorzugt mit Viskositäten von 15000 mPas bis 100000 mPas mPas
15 (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von pH 3 bis 6.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung handelt es sich bei Mitteln um tensidhaltige Formulierungen, besonders bevorzugt um Shampoos, Duschbäder und dergleichen, bevorzugt mit Viskositäten von 1000 mPas bis 15000 mPas mPas
20 (RV Brookfield Viskosimeter, 20 U/min) und einem pH-Wert von pH 3 bis 6.

Die sauren Komponenten in den Mitteln können sowohl in saurer Form als auch in Form ihrer Salze, bevorzugt in Form der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, vorliegen.
25

Die erfindungsgemäßen Mittel können anionische, kationische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Die Gesamtmenge der eingesetzten Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt zwischen 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und
30 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 12 und 35 Gew.-%.

- Als anionische Tenside eignen sich bevorzugt (C₁₀-C₂₀)-Alkyl- und Alkylencarboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylamidsulfate und -sulfonate, Fettsäurealkylamidpolyglykoethersulfate, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate, Acylester von
- 5 Isethionaten, α -Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykoethersulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester und -diester, Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate, Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäuremethyltauride, Fettsäuresarkosinate, Sulforicinoleate, Acylglutamate.
- 10 Die Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise der Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie analogen Alkylammonium-Salze.
- 15 Der Gewichtsanteil der anionischen Tenside liegt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%.
- Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumsalze wie
- 20 Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C₂₀-C₂₂)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylbenzyl-
- 25 ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylbenzylammoniumchlorid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-(C₁₂-C₁₆)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-isochinoliniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-polyoxyaminoformylmethyl-
- 30 pyridiniumchlorid; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C₁₆-C₁₈)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid; Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des

N,N-Diethylaminoethylstearylams und -oleylams mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl
5 vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside beträgt, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

10

Als nichtionische Tenside eignen sich Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole); Alkylphenolpolyethylenglykole; Alkylmercaptanpolyethylenglykole; Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole);
15 Polypropylenglykolethoxylate (Pluronic[®]); Fettsäurealkylolamide, (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkyl-, N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamid, Saccharoseester; Sorbitester und Polyglykolether.

20

Der Gewichtsanteil der nichtionischen Tenside beträgt bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 %, insbesondere bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.

25

Bevorzugte Amphotenside sind N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-β-aminopropionate und N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-β-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylaminoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-(C₈-C₁₈)-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylacetobetain; (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain; Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol[®], Steinapon[®]), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methyloxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxid, z.B. (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxid.

30

Der Gewichtsanteil der amphoteren Tenside liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Tenside sind Laurylsulfat, Laurethsulfat, Cocoamidopropylbetain, Natriumcocoylglutamat und Lauroamphoacetat.

- Des weiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln schaumverstärkende
- 5 Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäßen Mittel können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper,
- 10 Emulgatoren und Co-Emulgatoren, kationische Polymere, Filmbildner, sowie weitere in der Kosmetik gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Hydrotrope, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und Dispergiermittel, ferner
- 15 Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole, Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen, Antioxidation, UV-Lichtschutzfilter, Pigmente und Metalloxide, sowie antimikrobiell wirkende Agentien enthalten.

20

Unter Ölkörper ist jegliche Fettsubstanz zu verstehen, die bei Raumtemperatur (25°C) flüssig ist.

Die Fett-Phase kann daher ein oder mehrere Öle umfassen, die vorzugsweise aus folgenden Ölen ausgewählt werden:

- 25 Silikonöle, flüchtig oder nicht flüchtig, linear, verzweigt oder ringförmig, eventuell organisch modifiziert; Phenylsilikone; Silikonharze und -gummis; Mineralöle wie Paraffin- oder Vaselineöl; Öle tierischen Ursprungs wie Perhydrosqualen, Lanolin; Öle pflanzlichen Ursprungs wie flüssige Triglyceride, z.B. Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-, Jojoba-, Babusscu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-,
- 30 Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und Kokosnussöl;

Synthetische Öle wie Purcellinöl, Isoparaffine, lineare und/oder verzweigte Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen (C_6 - C_{13})-Fettsäuren mit linearen (C_6 - C_{20})-Fettalkoholen; Ester von verzweigten (C_6 - C_{13})-Carbonsäuren mit linearen (C_6 - C_{20})-Fettalkoholen, Ester von linearen (C_6 - C_{18})-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Triglyceride auf Basis (C_6 - C_{10})-Fettsäuren; Ester wie Dioctyladipat, Diisopropyl dimer dilinolat; Propylenglycole/-dicaprilat oder Wachse wie Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B. Cetylstearylalkohol; Fluorierte und perfluorierte Öle; fluorierte Silikonöle; Gemische der vorgenannten Verbindungen.

Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw. Sorbitolester; (C_{12} - C_{18})-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Als ionogene Co-Emulgatoren eignen sich z.B. anionische Emulgatoren, wie mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate.

Als kationische Polymere eignen sich die unter der INCI-Bezeichnung „Polyquaternium“ bekannten, insbesondere Polyquaternium-31, Polyquaternium-16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-7, Polyquaternium-22, Polyquaternium-39,

Polyquaternium-28, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, sowie Polyquaternium 37 & mineral oil & PPG trideceth (Salcare SC95), PVP-dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, Guar-hydroxypropyl-triammoniumchloride, sowie Calciumalginat und Ammoniumalginat. Des weiteren
5 können eingesetzt werden kationische Cellulosederivate; kationische Stärke; Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden; quaternierte Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol-Polymere; Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen; quaternierte Kollagenpolypeptide; quaternierte Weizenpolypeptide; Polyethylenimine; kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone;
10 Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin; Polyaminopolyamid und kationische Chitinderivate, wie beispielsweise Chitosan. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone und amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, sowie
15 Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US-5,104,645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

Geeignete Filmbildner sind, je nach Anwendungszweck Salze der
20 Phenylbenzimidazolsulfonsäure, wasserlösliche Polyurethane, beispielsweise C₁₀-Polycarbamyl, Polyglycerolester, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, -copolymere, beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacetatcopolymer, wasserlösliche Acrylsäurepolymere/Copolymere bzw. deren Ester oder Salze, beispielsweise Partialestercopolymere der Acryl/Methacrylsäure und Polyethylenglykoether von
25 Fettalkoholen, wie Acrylat/Steareth-20-Methacrylat Copolymer, wasserlösliche Cellulose, beispielsweise Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, wasserlösliche Quaterniums, Polyquaterniums, Carboxyvinyl-Polymere, wie Carbomere und deren Salze, Polysaccharide, beispielsweise Polydextrose und Glucan.

30

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als

Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/ oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-,
5 Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel
10 enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen
15 Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete
20 Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Aniontenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Cholesterin,
25 Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

Als Konservierungsmittel in Betracht kommen beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

30

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole, Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/ oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel organische Lösungsmittel enthalten. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol. Hydrotrop wirken kurzkettige Aniontenside, insbesondere Arylsulfonate, beispielsweise Cumol- oder Toluolsulfonat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Cholesterin,

Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusatz abgemischt werden.

- 5 Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

- 10 Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole, Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion und Oczopyrox.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Rinse-off Produkte, besonders bevorzugt Shampoos, Duschbäder, Duschgels und Schaumbäder. Moderne Rinse-off Produkte haben häufig einen hohen Anteil an konditionierenden Wirkstoffen, die auch aus Ölanteilen bestehen können. Folglich

20 können diese Mittel als Emulsionen vorliegen.

25

In einer weiteren bevorzugten aber Ausführungsform handelt es sich bei den Mitteln um Leave-on Produkte, bevorzugt in Form von Emulsionen, besonders bevorzugt um Hautpflegemittel Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotions, Salben, Sonnenschutzmittel, Lippenpflegemittel und Deodorantien.

30

Des weiteren eignen sie sich auch für tensidfreie wässrige Mittel und Emulsionen, beispielsweise für Haarkuren und -spülungen, Haargele aber auch für Dauerwellenmittel, Haarfärbemittel, sowie für dekorative Kosmetika, beispielsweise make-ups, eye-shadows, Lippenstifte, Mascara und dergleichen.

Ein wesentlich Punkt der Erfindung ist, dass die erfindungsgemäßen Mittel auch ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Co-Emulgators und/oder ohne

Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können.
Die Mitverwendung von Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern ist somit nicht zwingend, jedoch natürlich möglich. Eine Kombination mit anderen bekannten Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern kann zur Einstellung spezieller
5 kosmetischer Profile und zur Ausnutzung synergistischer Effekte wünschenswert sein.

Die Beschaffenheit der Mittel ist ausgesprochen vorteilhaft:
So sind erfindungsgemäße Emulsionen cremig und salbig und haben überhaupt
10 nicht das gelartige oder sogar gelatineartige Aussehen, wie bei Emulsionen nach dem Stand der Technik, bei denen die äußere wässrige Phase verdickt ist.
Das kosmetische Gefühl auf der Haut ist hervorragend, beim Auftragen auf die Haut verleihen die Emulsionen ein Gefühl der Frische und des Komforts, wobei sie gleichzeitig gehaltvoll und nährend wirken; zudem sind sie sehr weich und
15 komfortabel und in keiner Weise klebrig.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).
Bei den in den Beispielen verwendeten Copolymeren handelt es sich um Vertreter
20 der in der Beschreibung bereits aufgeführten besonders bevorzugten Copolymere Nr.1 bis Nr.67. Die Herstellung erfolgte nach den dort angegebenen Verfahren 1, 2, 3 oder 4 unter Verwendung der bevorzugten Initiatoren und Lösemittel.

Beispiel 1: O/W – Hautmilch mit keratolytischer Wirkung

25

Zusammensetzung

30	A	Copolymer Nr. 64	1,50 %
		Mineralöl	4,00 %
		Mandelöl	4,00 %
		®Cetiol SN (Henkel)	8,00 %
		Cetearylisononanoat	
		Cetylalkohol	2,00 %
		Staerinsäure	2,00 %

5	B	ⓂAristoflex AVC (Clariant)	0,30 %
		Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer	
	C	Wasser	ad 100 %
		Zitronensäure	0,30 %
		Äpfelsäure	0,40 %
5		Glykolsäure	0,70 %
		Milchsäure	0,70 %
	D	Duftstoffe	0,30 %
10	Herstellung		
	I	A und B mischen	
	II	Die Komponenten von C mischen.	
	III	II zu I hinzugeben	
	II	D zu I hinzurühren	
15	III	Emulsion homogenisieren, pH 3,5	

Beispiel 2: O/W – Hautmilch für trockene Haut

Zusammensetzung			
20	A	®EMULSOGEN SRO (Clariant)	1,00 %
		Rapsöl Sorbitolester	
		Mineral Öl, perliquidum	5,00 %
		Isopropyl Palmitat	6,00 %
		Jojoba oil	2,00 %
25		Caprylic/Capric Triglyceride	4,00 %
		Soyabohnenöl	3,00 %
	B	Copolymer Nr. 18	1,00 %
	C	®HOSTAPON CLG (Clariant)	0,60 %
		Natrium Lauroyl Glutamate	
30		®AQUAMOLLIN BC Plv. hochkonz. (Clariant)	0,10 %
		Ethylendiamin Tetraacetat, Na-Salz Salt	
		Zitronensäure (10 % wässrig)	2,00 %
		Glycerin	3,00 %

	Wasser	ad 100 %
	Konservierungsmittel	q.s.
D	Duftstoff	0,30 %

5 Herstellung:

- I A und B mischen .
- II Lösung von C in I einrühren.
- III D zu II zufügen.
- IV Emulsion homogenisieren.
- 10 V auf pH 4,8 einstellen

Beispiel 3: W/O Emulsion: Depigmentierungscreme

Zusammensetzung

15	A	®HOSTACERIN DGI (Clariant)	4,00 %
		Polyglyceryl-2 Sesquiisostearat	
		Cetylalkohol	1,20 %
		Stearinsäure	1,00 %
		®Cetiol V (Henkel KGaA)	5,00 %
20		Decyl Oleat	
		Bienenwachs	2,00 %
		Cyclomethicon	7,00 %
	B	Copolymer Nr. 32	1,5 %
		Kojisäure	1,00 %
25		Kaffeesäure	1,00 %
		Wasser	ad 100 %
	C	PEG 600 (Clariant)	10,00 %
		PEG-12	
		Konservierungsmittel	q.s.
30	D	Duftstoff	0,40 %

Herstellung:

- I A bei 80°C aufschmelzen

- II B in I einrühren
- III unter Rühren abkühlen
- IV bei 35° C zu IV hinzufügen
- V pH 3,4

5 W/O Emulsion

Beispiel 4: W/O Creme

Zusammensetzung

10	A	®HOSTACERIN WO (Clariant)	10,00 %
		Polyglyceryl-2 Sesquiisostearat, Cera Alba (Bienenwachs), Cera Microcrystallina (Microcrystallines Wachs), Mineralöl, Magnesiumstearat, Aluminiumstearate	
		®Permulin 3510 (Henkel KGaA)	4,00%
		Cera Alba (Bienenwachs), Petrolatum	
15		Copolymer Nr. 10	1,5 %
		Isopropylpalmitat	7,00 %
		Sheabutter	2,00 %
		Walnussöl	7,00 %
		Vaseline	7,00 %
20		®Cetiol V (Henkel KGaA)	5,00 %
		Decyloleat	
	B	1,2-Propyleneglycol	3,00 %
		Wasser	ad 100 %
		Zitronensäure	0,30 %
25		Äpfelsäure	0,40 %
		Glykolsäure	0,70 %
		Milchsäure	0,70 %
		Konservierungsmittel	q.s.
	C	Duftstoff	0,40 %
30			

Herstellung

- I A bei 80°C aufschmelzen
- II B auf 80°C erhitzen.

- III II in I einrühren.
- IV Unter Rühren abkühlen
- V Bei 35°C C zu IV zufügen.
- VI pH ca. 4.5

5

Beispiel 5: Sprüh-Emulsion

10	A	®EMULSOGEN SRO (Clariant)	4,00 %
		Rapsöl Sorbitolesters	
		Caprylic/Capric Triglyceride	1,00 %
		Cetearyl Isononanoat	0,50 %
		Mineral Öl I.v.	0,50 %
		Isopropyl Palmitat	0,50 %
15	B	Cetearyl Alkohol	0,50 %
		Copolymer Nr. 13	0,20 %
		Wasser	add 100 %
		Zitronensäure	3,00 %
20	C	Konservierungsmittel	q. s.
		Wasser	37,00 %
		®HOSTAPON CLG (Clariant)	0,60 %
		Natrium Lauroyl Glutamate	
		Glycerin	5,00 %
		Panthenol	0,50 %
25	E	Tocopherol Acetat	0,20 %
		Alkohol	4,00 %

Herstellung

- I A bei ca. 70°C aufschmelzen.
- II B zu I zufügen.
- 30 III C auf ca. 70°C erwärmen.
- IV Herstellung der W/O Emulsion: III in I mit höher Rührgeschwindigkeit einrühren (ca. 2 min)

- V Lösung von D in IV bei Raumtemperatur einrühren und unter Rühren abkühlen (min. 2 Std.).
- VI E zu V zufügen.
- VII pH 4,8 einstellen

5

Beispiele für Tensid -Formulierungen

Beispiel 6: Klares Duschbad mit guten Schaumeigenschaften

10 Zusammensetzung

A	®GENAPOL LRO flüssig (Clariant)	40,00 %
	Natriumlaurethsulfat	
B	Duftstoff	0,30 %
C	Wasser	ad 100 %
15	Farbstoff	q.s.
	Konservierungsmittel	q.s.
	®GENAGEN LDA (Clariant)	6,00 %
	Dinatriumlauroamphodiacetat	
	Zitronensäure	5,00 %
20	D Copolymer Nr. 37	1,50 %

Herstellung

- I B in A einrühren
- II Komponenten aus C nacheinander zu I zugeben
- 25 III pH auf ca. 5.0 einstellen
- IV Einstellen der Viskosität durch Einrühren von D in II

Beispiel 7: Antischuppen Shampoo, klar

30 Zusammensetzung

A	®OCTOPIROX (Clariant)	0,50 %
---	-----------------------	--------

		Pirocton Olamin	
B		Wasser	10,00 %
C		®GENAPOL LRO fl. (Clariant)	30,00 %
		Natriumlaureth Sulfate	
5	D	®Belsil DMC 6032 (Wacker Chemie)	1,50 %
		Dimethicon Copolyol Acetat	
		Duftstoff	0,30 %
E		®ALLANTOIN (Clariant)	0,30 %
F		Wasser	46,40 %
10	G	Farbstoff	q.s.
		Panthenol (Hoffmann La Roche)	1,00 %
		®GENAGEN CAB (Clariant)	8,00 %
		Cocamidopropyl Betaine	
	H	Copolymer Nr. 49	1,10 %
15		Zitronensäure	3,00 %

Herstellung

- I A mit B mischen
- II C in I einrühren bis klare Lösung
- 20 III Komponenten aus D nacheinander in I geben
- IV E in F unter Erwärmen einrühren und dann in I einrühren
- V Komponenten aus G nacheinander in I geben
- VII Einstellen der Viskosität durch Einrühren von H in I
- IIIX pH ca. 4,5

25

Beispiel 8: Anti-age Gel

	A	Glycerin	3,00 %
		Wasser	ad 100 %
30		Zitronensäure	0,30 %
		Äpfelsäure	0,40 %
		Glykolsäure	0,70 %
		Milchsäure	0,70 %

	Konservierungsmittel	q.s.
B	Duftstoff	0,30 %
C	Copolymer Nr. 56	1,50 %

5 Herstellung

- I A und B mischen.
- II C zu I zufügen.
- III pH auf 5,0 einstellen

10 Beispiel 9: Klares Erfrischungsgel, feuchtigkeitsspendend

A	Glycerin	3,00 %
	Ethanol	20,00 %
	Wasser	ad 100 %
15	Konservierungsmittel	q.s.
B	Duftstoff	0,30 %
C	Copolymer Nr. 20	1,50 %

Herstellung

- 20 I A und B mischen.
- II C zu I zufügen.
- V pH einstellen auf 6,0

Beispiel 10: Gel mit keratolytischer Wirkung

25

A	Wasser	ad 100 %
	Glycerin	3,00 %
	3, 6, 9-Trioxaundecanedioicssäure	4,00 %
	Konservierungsmittel	q.s.
30	Duftstoff	0,30 %
	Copolymer Nr. 25	1,50 %

Herstellung

- I Komponenten nacheinander vermischen
- II pH 3,8 einstellen

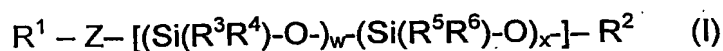
Patentansprüche:

1. Saure kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische
- 5 Copolymerisation von
- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die
- 10 wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 15 D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils
- 20 wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- 25 G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10^9 g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer
- 30 Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird,
- enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.

3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei beiden Comonomeren C) um Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid, N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betain handelt.

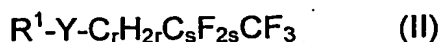
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)



handelt, wobei

- R^1 einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest darstellt;
- Z eine chemische Brücke, bevorzugt ausgewählt aus -O-,
- 5 -((C₁ - C₅₀) Alkylen)-, -((C₆ - C₃₀) Arylen)-, -((C₅ - C₈) Cycloalkylen)-, -((C₁-C₅₀) Alkenylen)-, -(Polypropylenoxid)_n-, -(Polyethylenoxid)_o-, (Polypropylenoxid)_n(Polyethylenoxid)_o-, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann,
- 10 ((C₁ - C₁₀) Alkyl)-(Si(OCH₃)₂)- und -(Si(OCH₃)₂)-, darstellt;
- R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander -CH₃, -O-CH₃, -C₆H₅ oder -O-C₆H₅ bedeuten;
- w, x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein muss, und
- 15 R^2 einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, - R^7 oder eine Gruppe -Z- R^1 bedeutet, wobei Z und R^1 die obengenannten Bedeutungen haben und
- 20 R^7 eine Gruppe der Formel -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(Phenyl)₃, -O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃ und -O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Ph bedeutet.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um
- 25 Verbindungen der Formel (II)

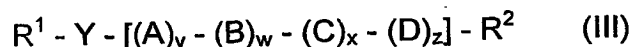


handelt, wobei

- R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;
- 30 Y eine chemische Brücke, bevorzugt -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-,

- O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -O-SO₂-O-,
 -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH-, -N(CH₃)-, -O-(C₁-C₅₀)Alkyl-O-,
 -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C₅-C₈)Cycloalkyl-O-,
 -O-(C₁-C₅₀)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-, -O-(CH₂-CH₂-O)_n- und
 5 -([CH-CH₂-O]_n-[CH₂-CH₂-O]_m)_o-, wobei n, m und o unabhängig voneinander
 Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt und
 r,s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander
 Zahlen zwischen 0 und 200 sind.

- 10 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
 gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um Verbindungen der
 Formel (III) handelt,



15

- wobei R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch
 ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,
 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder
 Styrylrest, darstellt;
 20 Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-,
 -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-,
 -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)- darstellt;
 A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische
 Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid,
 25 Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure,
 Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien,
 Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere
 bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;
 v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen,
 30 wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel ≥ 1 ist; und
 R² einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen,
 arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂
 oder -N(CH₃)₂ darstellt oder gleich [-Y-R¹] ist.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolacton, N-Vinylmethacrylamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.
8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) erfolgt.
9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere vernetzt sind.
10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.
11. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar sind.
12. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertigen Mittel, 0,01 bis 10 Gew.-% der Copolymere enthalten.
13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert kleiner oder gleich pH 6,5 besitzen.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert im Bereich 2 bis 6.5 besitzen.

15. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie organische und/oder anorganische Säuren enthalten.
16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den
5 Säuren um alpha-Hydroxysäuren und/oder Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure,
10 und/oder Fruchtexttrakten und deren Derivaten handelt.
17. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, an Säuren enthalten.
- 15 18. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Emulsionen, wässrige Gele oder tensidhaltige Formulierungen handelt.
- 20 19. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Rinse-off Mittel handelt.
20. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Leave-on Mittel handelt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/043686 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48**

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niederm-
hausen (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13861

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2001 (28.11.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 59 822.6 1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 12. September 2003

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LÖFFLER, Matthias**

(54) Title: ACID COSMETIC, DERMATOLOGICAL AND PHARMACEUTICAL AGENTS

(54) Bezeichnung: SAURE KOSMETISCHE, PHARMAZEUTISCHE UND DERMATOLOGISCHE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to acid cosmetic, dermatological and pharmaceutical agents that contain at least one copolymer, obtainable by radical copolymerization of A) acryloyldimethyl taurine acid and/or acryloyldimethyl taurates, B) optionally one or more other olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally one or more silicon-containing component(s), E) optionally one or more fluorine-containing component(s), F) optionally one or more macromonomers, G) copolymerization optionally proceeding in the presence of at least one polymer additive, H) with the proviso that component A) is copolymerized with at least one component selected from groups D) to G).

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind saure kosmetische, pharmazeutische und dermatologische Mittel, enthaltend mindestens ein Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.

WO 02/043686 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/13861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 123 960 A (S.FAVRE ET AL.) 26 September 2000 (2000-09-26) claims 1,29,33; example 2	1,9-20
X	US 6 120 780 A (C. DUPUIS ET AL.) 19 September 2000 (2000-09-19) claim 1; examples 1,4,5,7,9-14	1,9-20
X	US 6 149 900 A (I. AFRIAT ET AL.) 21 November 2000 (2000-11-21) claims 1,23; example 1	1,9-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2002

Date of mailing of the international search report

13/09/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/13861

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6123960	A	26-09-2000	FR	2765802 A1	15-01-1999
			CA	2241305 A1	08-01-1999
			EP	0919217 A1	02-06-1999
			JP	3001856 B2	24-01-2000
			JP	11071229 A	16-03-1999
US 6120780	A	19-09-2000	FR	2750325 A1	02-01-1998
			AT	176863 T	15-03-1999
			BR	9706550 A	20-07-1999
			CA	2227975 A1	08-01-1998
			DE	69700119 D1	01-04-1999
			DE	69700119 T2	24-06-1999
			EP	0815828 A1	07-01-1998
			ES	2131428 T3	16-07-1999
			WO	9800094 A1	08-01-1998
			JP	10511703 T	10-11-1998
			JP	3115001 B2	04-12-2000
			PL	325374 A1	20-07-1998
			RU	2152780 C2	20-07-2000
US 6149900	A	21-11-2000	FR	2769224 A1	09-04-1999
			AT	193437 T	15-06-2000
			BR	9804154 A	28-03-2000
			CA	2246583 A1	03-04-1999
			DE	69800169 D1	06-07-2000
			DE	69800169 T2	28-09-2000
			EP	0908170 A1	14-04-1999
			ES	2149039 T3	16-10-2000
			JP	3011696 B2	21-02-2000
			JP	11180824 A	06-07-1999
			PL	328936 A1	12-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13861

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 123 960 A (S.FAVRE ET AL.) 26. September 2000 (2000-09-26) Ansprüche 1,29,33; Beispiel 2	1,9-20
X	US 6 120 780 A (C. DUPUIS ET AL.) 19. September 2000 (2000-09-19) Anspruch 1; Beispiele 1,4,5,7,9-14	1,9-20
X	US 6 149 900 A (I. AFRIAT ET AL.) 21. November 2000 (2000-11-21) Ansprüche 1,23; Beispiel 1	1,9-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/13861

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6123960 A	26-09-2000	FR 2765802 A1	15-01-1999
		CA 2241305 A1	08-01-1999
		EP 0919217 A1	02-06-1999
		JP 3001856 B2	24-01-2000
		JP 11071229 A	16-03-1999
US 6120780 A	19-09-2000	FR 2750325 A1	02-01-1998
		AT 176863 T	15-03-1999
		BR 9706550 A	20-07-1999
		CA 2227975 A1	08-01-1998
		DE 69700119 D1	01-04-1999
		DE 69700119 T2	24-06-1999
		EP 0815828 A1	07-01-1998
		ES 2131428 T3	16-07-1999
		WO 9800094 A1	08-01-1998
		JP 10511703 T	10-11-1998
		JP 3115001 B2	04-12-2000
		PL 325374 A1	20-07-1998
		RU 2152780 C2	20-07-2000
US 6149900 A	21-11-2000	FR 2769224 A1	09-04-1999
		AT 193437 T	15-06-2000
		BR 9804154 A	28-03-2000
		CA 2246583 A1	03-04-1999
		DE 69800169 D1	06-07-2000
		DE 69800169 T2	28-09-2000
		EP 0908170 A1	14-04-1999
		ES 2149039 T3	16-10-2000
		JP 3011696 B2	21-02-2000
		JP 11180824 A	06-07-1999
		PL 328936 A1	12-04-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)